

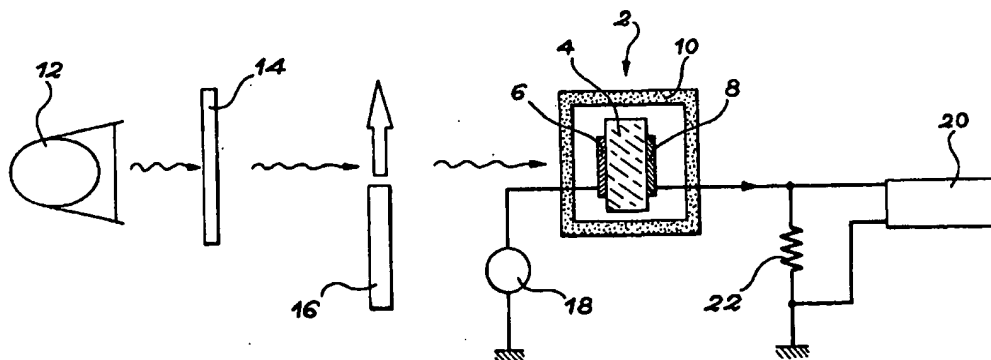


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : H01L 31/18, 31/08	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/68999 (43) Date de publication internationale: 16 novembre 2000 (16.11.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01225</p> <p>(22) Date de dépôt international: 5 mai 2000 (05.05.00)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 99/05849 7 mai 1999 (07.05.99) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMIS-SARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VERGER, Loïck [FR/FR]; 49, rue du Vercors, F-38000 Grenoble (FR). CUZIN, Marc [FR/FR]; Lotissement Pelletière, F-38700 Corenc (FR). MELIN, Gilles [FR/FR]; 42, rue du Général de Gaulle, Bât. A La Laiterie, F-91400 Orsay (FR). BONNET, Jean-Pierre [FR/FR]; 51, rue Daureau, F-33360 Carignan-de-Bordeaux (FR).</p> <p>(74) Mandataire: LEHU, Jean; Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>

(54) Title: DEVICE FOR DETECTING X-RAYS OR GAMMA RAYS AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre: DISPOSITIF DE DETECTION DE RAYONS X OU GAMMA ET PROCEDE DE FABRICATION DE CE DISPOSITIF



(57) Abstract

The invention concerns a device for detecting X-rays or gamma rays and a method for making such a device. The device comprises at least an element (4) which is a semiconductor based ceramic of the II-VI type containing CdTe. The method for making said device consists in using a semiconductor powder and subjecting said powder to a ceramic-type treatment comprising a step which consists in compressing the powder to obtain a compact material.

(57) Abrégé

Le dispositif comprend au moins un élément (4) qui est une céramique à base de semiconducteur de type II-VI contenant du CdTe. Pour former ce dernier, on utilise une poudre de semiconducteur et on applique à cette poudre un traitement de type céramique comprenant une étape de compression de la poudre pour obtenir un matériau compact.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**DISPOSITIF DE DETECTION DE RAYONS X OU GAMMA ET PROCEDE
DE FABRICATION DE CE DISPOSITIF**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention concerne un
dispositif de détection de rayons X ou gamma et un
procédé de fabrication de ce dispositif.

Elle s'applique notamment aux systèmes
d'imagerie utilisés pour la recherche scientifique,
10 dans le domaine médical et dans l'Industrie.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Depuis une dizaine d'années, les systèmes
d'imagerie de rayonnement X se sont développés de façon
importante notamment dans le domaine médical, pour des
15 applications telles que la radiographie dentaire,
l'angiographie, la mammographie, et dans le domaine
industriel pour des applications telles que le contrôle
non destructif.

L'imagerie numérique s'impose de plus en
20 plus car elle présente de nombreux avantages comme par
exemple : traitement d'image, archivage des données,
transmission des données, possibilité de comparaison
avec d'autres méthodes d'imagerie pour un meilleur
diagnostic, obtention instantanée d'images, utilisation
25 du même détecteur pour tous les clichés.

Dans un dispositif d'imagerie numérique, la
détection du rayonnement peut se faire selon deux modes
distincts :

- la conversion indirecte où les photons X incidents sont d'abord transformés en photons visibles, eux mêmes convertis en charges électriques,
- la conversion directe où les photons X incidents sont directement convertis en charges électriques.

Pour un nombre identique de photons X absorbés, le signal induit est potentiellement beaucoup plus important dans le cas de la conversion directe. La sensibilité de détection étant ainsi améliorée, la dose nécessaire à l'obtention d'une image peut être diminuée. De plus, la conversion directe permet d'optimiser la résolution spatiale, en canalisant la collection des porteurs de charge, et de supprimer les étapes de couplage entre un scintillateur et un photomultiplicateur.

Un détecteur de rayonnement X à conversion directe comprend par exemple un élément semi-conducteur et, de part et d'autre de cet élément, deux électrodes entre lesquelles on applique une tension électrique pour créer un champ électrique dans tout le volume du détecteur. Ce champ électrique permet de collecter les charges positives (trous) et les charges négatives (électrons) issues de l'interaction d'un photon avec le semi-conducteur.

La résistivité du matériau semi-conducteur doit alors être suffisante afin que le courant d'obscurité (mesuré en l'absence de toute interaction photon-détecteur) soit le plus faible possible par rapport au signal associé au dépôt d'énergie issu de l'interaction du photon avec le semi-conducteur.

L'application du champ électrique par l'intermédiaire des électrodes permet de mesurer la variation de conductivité due à la création des

porteurs de charge en dehors de l'équilibre d'où un phénomène de photoconduction. Ce dernier est observé dans de nombreux matériaux semiconducteurs.

La plupart des matériaux utilisés pour la
5 conversion directe du rayonnement X (en particulier Si, Ge, CdTe, GaAs, HgI₂) sont sous forme de monocristaux ou de polycristaux à grains millimétriques et fonctionnent à température ambiante. Ces cristaux sont obtenus par des méthodes classiques de cristallogénèse
10 (par exemple la méthode de Bridgmann ou celle qui est connue sous le nom de « Travelling Heater Method ») qui, le plus souvent, nécessitent des coûts de développement importants.

Cela interdit bien souvent l'utilisation de
15 détecteurs formés à partir de ces cristaux dans de nombreux domaines d'application où il existe déjà des solutions à bas coût.

De plus, les détecteurs issus de ces méthodes classiques de cristallogénèse ont de faibles
20 surfaces (quelques cm² au maximum), ce qui limite leur utilisation dans des systèmes d'imagerie à grand champ (quelques dm²).

Or certains domaines d'application de l'imagerie sous rayonnement X comme la radiologie à
25 grand champ, la radiographie-éclair à haute énergie et le contrôle non destructif exigent des détecteurs fonctionnant à température ambiante avec de faibles coûts de fabrication, de grandes surfaces (quelques dm²), de très bonnes propriétés mécaniques et des
30 propriétés de transport des porteurs de charges modérées (5 à 10% du signal issu des meilleurs détecteurs à base de CdTe cristallin).

Bien que les matériaux mentionnés plus haut, sous forme de monocristaux ou de polycristaux à très gros grains, présentent une sensibilité supérieure à celle qui est souhaitée dans les domaines d'application cités ci-dessus, leur utilisation est difficile du fait de leur coût et des problèmes technologiques liés à la réalisation de grandes surfaces.

D'autres techniques sont susceptibles de permettre l'élaboration de détecteurs de grande surface : la technique de dépôt d'une poudre par sérigraphie et les techniques de transfert en phase vapeur (par exemple évaporation, PVD, CVD).

Cependant, compte tenu de ses inconvénients (faible compacité, pas de liaisons chimiques entre grains), le dépôt par sérigraphie d'une poudre n'est pas utilisable. De plus un rendement d'absorption pouvant varier de 20% à 70%, pour des photons incidents d'énergie de 60 keV à 2 MeV selon les applications, suppose l'utilisation d'un détecteur suffisamment épais, ayant en tout cas une épaisseur de quelques millimètres. Sauf cas particulier, cette condition n'est pas compatible avec l'élaboration par l'une des méthodes de transfert en phase vapeur.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention résout le problème de l'obtention d'un dispositif de détection de rayonnement X ou gamma, qui est susceptible d'avoir de grandes dimensions et un faible coût, ainsi qu'un procédé de fabrication de ce dispositif.

Pour résoudre ce problème, on fabrique, conformément à l'invention, une céramique à partir d'une poudre à base de CdTe.

Un tel procédé permet d'obtenir des dépôts
5 de grande surface, à bas coût, avec d'excellentes propriétés mécaniques et des propriétés de détection suffisantes pour les domaines d'application tels que la radiologie à grand champ, la radiographie-éclair à haute énergie et le contrôle non destructif.

10 Dans certains modes de réalisation de l'invention, il est préférable que la poudre utilisée présente une bonne aptitude au frittage naturel (phénomène de densification et/ou de grossissement des grains lors d'un recuit).

15 De plus, la fabrication d'une céramique, conformément à l'invention, fabrication qui peut comprendre la densification par traitement thermique d'une préforme constituée de poudre, permet l'utilisation de moyens de mise en forme variés (par
20 exemple moyens de pressage ou d'extrusion) et donc l'obtention de détecteurs de géométrie variée, qui peuvent être intéressants pour d'autres applications que la détection sur de grandes surfaces.

De façon précise, la présente invention a
25 pour objet un dispositif de détection de rayons X ou gamma, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément détecteur qui est une céramique à base de semi conducteur de type II-IV contenant du CdTe.

Pour la détection des rayons X ou gamma, on
30 peut munir le dispositif de moyens de polarisation de l'élément détecteur.

Ces moyens de polarisation peuvent comprendre deux électrodes disposées de part et d'autre

de cet élément et destinées à l'application, à cet élément, d'un champ électrique permettant la détection du rayonnement.

On peut par exemple choisir le
5 semiconducteur dans le groupe comprenant CdZnTe, CdTe, CdTe:Cl, CdTeSe:Cl, CdZnTe:Cl, CdTe:In, CdTeSe:In et CdZnTe:In.

La présente invention concerne aussi un
10 procédé de fabrication du dispositif de détection objet de l'invention dans lequel, pour former l'élément détecteur, on utilise une poudre du semiconducteur de type II-VI contenant du CdTe et on applique à cette
15 poudre un traitement de type céramique comprenant une étape de compression de la poudre pour obtenir un matériau compact.

Cette étape de compression est suffisante dans le cas d'une poudre à gros grains.

Cependant, le traitement de type céramique
20 peut comprendre en outre au moins un recuit de la poudre ainsi comprimée.

Ce ou ces recuits sont particulièrement utiles dans le cas d'une poudre à petits grains, pour faire grossir les grains, en particulier dans le cas
25 d'une poudre dont les grains ont une taille moyenne environ égale à 1 μm ou inférieure à 1 μm .

De préférence, chaque recuit est effectué en milieu confiné.

De plus, chaque recuit est de préférence
30 effectué en atmosphère neutre, par exemple sous argon.

En effet, il convient d'éviter tout contact d'un matériau du genre CdTe avec l'oxygène pour préserver les propriétés de détection de ce matériau.

De préférence, la durée totale de recuit est environ égale à 1 heure ou supérieure à 1 heure.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, la température de chaque recuit est
5 environ égale à 550°C ou supérieure à 550°C.

De préférence, cette température est environ égale à 800°C ou supérieure à 800°C.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré du procédé objet de l'invention, on choisit les conditions
10 de recuit pour obtenir un matériau dont la résistivité est environ égale à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ou supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Il convient de noter que la poudre de matériau semiconducteur peut avoir une résistivité différente.

De préférence, la poudre est comprimée à
15 une pression environ égale à 200 MPa ou supérieure à 200 MPa.

Dans l'invention, la poudre est par exemple formée par broyage de morceaux du semiconducteur, à l'aide d'outils à base de SiO_2 ou de Al_2O_3 .
20 En effet, la stabilité de SiO_2 ou de Al_2O_3 est grande et l'oxygène contenu dans de tels outils ne risque pas de passer dans la poudre en cours de broyage.

Un dispositif de détection comprenant un élément détecteur en céramique à base de CdTe conforme
25 à l'invention est susceptible d'atteindre, lorsqu'il est soumis à un rayonnement de basse énergie (environ 60 keV) avec une impulsion longue (environ 500 ms), un niveau de signal de l'ordre de grandeur de celui qui est obtenu avec un cristal de CdTe, avec une bonne
30 linéarité du signal en fonction de la dose.

De plus, un dispositif de détection comprenant un élément détecteur en céramique à base de CdTe conforme à l'invention est susceptible

d'atteindre, lorsqu'il est soumis à un rayonnement de haute énergie (environ 1 MeV) avec une impulsion rapide (environ 20 ns), un niveau de signal 6 à 10 fois inférieur à celui qui est obtenu avec un cristal de CdTe mais avec un temps de réponse qui est plus rapide, ce qui permet de suivre des impulsions très brèves.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif, en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 montre l'évolution de la compacité en fonction de la pression de compactage pour des poudres de CdTe,
- la figure 2 montre l'évolution de la compacité en fonction de la température de frittage pour des poudres de CdTe,
- la figure 3 montre l'évolution de la résistivité apparente en fonction de la température de frittage pour des poudres de CdTe,
- la figure 4 montre l'évolution de la résistivité apparente en fonction de la durée du frittage pour des poudres de CdTe, et
- la figure 5 est une vue schématique d'un montage permettant d'étudier un dispositif de détection conforme à l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Un aspect de l'invention est un procédé d'élaboration de matériaux denses polycristallins de type CdTe. Ce procédé permet de fabriquer des céramiques résistives relativement denses de matériaux
5 de type CdTe, notamment par frittage naturel d'une poudre micronique, en milieu confiné.

Ces céramiques présentent une sensibilité sous rayonnement X pour les applications à basse énergie (par exemple la radiographie : 60 keV, impulsions de quelques 100 ms) et à haute énergie (par
10 exemple la radiographie-éclair et le contrôle non destructif : quelques MeV, impulsions de 20 ns), sensibilité qui est tout à fait satisfaisante.

L'élaboration d'une céramique à base de CdTe passe par la préparation d'une poudre qui peut
15 être achetée ou préparée, à partir d'un cristal de type CdTe, par broyage à sec puis éventuellement par attrition en milieu liquide.

A titre d'exemple, on part de fragments de monocristaux de CdTe. On fait un tamisage à 800 μm puis un broyage à sec avec un broyeur planétaire, des billes en SiO_2 et une jarre également en SiO_2 . Cela conduit à une poudre grossière.

On fait ensuite un broyage par attrition en milieu alcoolique avec des billes en ZrSiO_4 ou en ZnO_2
25 puis on fait évaporer le solvant (alcool) et l'on procède à une granulation à 125 μm .

Deux types de granulométrie de poudre peuvent ainsi être obtenus : une poudre fine notée p2
30 dont les grains ont une taille moyenne inférieure ou égale à 1 μm et une poudre grossière notée p1 dont les grains ont une taille moyenne de l'ordre de 10 μm .

Les poudres sont ensuite mises en forme par exemple par pressage uniaxial dans une matrice ou par pressage isostatique.

L'évolution de la compacité C (en %) en fonction de la pression de compactage obtenue P (en MPa) est donnée sur la figure 1 où les courbes p_1 et p_2 correspondent respectivement aux poudres p_1 et p_2 .

Les éléments compacts ainsi obtenus sont ensuite recuits en milieu confiné.

L'activation des mécanismes de transport de matière permettent l'obtention d'une céramique présentant une très faible porosité ouverte.

Par rapport au frittage en milieu ouvert, le frittage en milieu confiné (par exemple dans un tube scellé) permet de limiter la volatilisation du matériau, phénomène nuisible à l'obtention de céramiques denses issues de la poudre fine.

L'évolution de la compacité C (en %) en fonction de la température de frittage T_f (en °C) est donnée sur la figure 2 (correspondant à un traitement thermique d'une heure en tube scellé) où les courbes p_1 et p_2 correspondent respectivement aux poudres p_1 et p_2 .

On voit qu'une compacité de l'ordre de 90% est obtenue après un traitement thermique d'une heure à une température supérieure ou égale à 650°C.

L'observation de microstructures du coeur des céramiques de CdTe par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires montre que la taille moyenne des grains des céramiques issues des deux types de poudre (p_1 et p_2) augmente avec la température de frittage.

Les céramiques élaborées à partir de poudres fines et de poudres grossières présentent une compacité voisine dans les conditions les plus favorables (mais des microstructures différentes).

5 L'obtention de céramiques denses est donc possible selon deux méthodes :

- par simple compaction d'une poudre grossière (poudre p1) dont les grains ont une taille moyenne de l'ordre de 10 μm et dont la répartition granulométrique est
10 large, en tirant profit du caractère ductile du matériau,
- par frittage à une température supérieure à 550°C en milieu confiné, à partir d'une poudre fine (poudre p2) dont les grains ont une taille moyenne inférieure
15 ou égale à 1 μm .

La résistivité des céramiques issues des deux types poudres (p1 et p2) dépend très fortement du cycle thermique utilisé.

La figure 3 montre l'évolution de la
20 résistivité apparente R (en $\Omega.\text{cm}$) de céramiques de CdTe en fonction de la température de frittage T_f (en $^{\circ}\text{C}$), pour un traitement thermique d'une heure en tube scellé et la figure 4 montre l'évolution de la résistivité apparente R (en $\Omega.\text{cm}$) de céramiques de CdTe en fonction
25 du temps du frittage t_f (en minutes) pour un traitement thermique à 550°C en tube scellé.

La figure 3 montre qu'il est possible d'atteindre une très haute résistivité pour les deux types de poudres (p1 et p2) à partir de 700 $^{\circ}\text{C}$ à
30 800 $^{\circ}\text{C}$.

A basse température ($T_f \leq 650^{\circ}\text{C}$), elle chute d'autant plus que le frittage est long et que la température est proche de 650°C (figure 4).

Une résistivité élevée, supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, peut être restaurée par un traitement thermique d'une heure à une température de 800°C ou 850°C (figure 3).

5 La figure 5 est une vue schématique d'un montage expérimental permettant d'étudier un dispositif de détection 2 conforme à l'invention.

Ce dispositif comprend un élément détecteur 4 en céramique à base de CdTe, qui est obtenu
10 conformément à l'invention, et deux électrodes 6 et 8 que l'on a respectivement formées sur deux faces opposées de cet élément 4.

La référence 10 représente un porte-échantillon réalisant une cage de Faraday.

15 On voit aussi un générateur 12 de rayons X qui envoie de façon continue des photons X vers le dispositif 2 à travers un filtre 14 prévu pour supprimer les photons de très basse énergie.

Une guillotine 16 est prévue pour générer
20 une impulsion.

L'électrode 8 du dispositif est reliée à une borne d'un oscilloscope 20 dont l'autre borne est mise à la masse. Une résistance 22 est montée entre les bornes de l'oscilloscope 20.

25 L'électrode 6 du dispositif est reliée à une source de tension 18 permettant de créer, dans l'élément 4, un champ électrique qui permet de collecter les charges résultant de l'interaction des photons X avec la céramique et donc de détecter ces
30 photons.

L'énergie moyenne des photons X émis par la source vaut 60 keV, la durée des impulsions de

rayonnement X vaut 1s et le débit de dose à 1 m vaut 1,3 mGy.

La sensibilité sous rayonnement X des céramiques de CdTe est élevée malgré la présence de joints de grains. Dans le cas le plus favorable (détecteurs issus de la poudre fine p1 traitée pendant une heure à 800°C), la sensibilité obtenue dans le cas d'impulsions longues est du même ordre de grandeur que celle d'un monocristal de CdTe à condition d'utiliser une polarisation ("bias") suffisamment élevée (voir le tableau I).

Les propriétés de détection des céramiques issues de la poudre grossière p1 sont très intéressantes dans le cadre de l'application à l'imagerie utilisant des hautes énergies.

Compte tenu des fortes contraintes mécaniques subies par les détecteurs dans les conditions réelles d'utilisation, les céramiques obtenues par l'invention sont une alternative intéressante pour pallier le phénomène de clivage des monocristaux de CdTe.

Tableau I

Matériau	Épaisseur (μm)	Champ électrique ($\text{V}/\mu\text{m}$)	Sensibilité (électrons par photon absorbé)
Monocristal	900	-0,02	8400
Céramique	600	-0,16	1520
Poudre p2		-0,50	4240
traitée à 800°C pendant 1 heure		-0,83	7520

Des impulsions très brèves (quelques
5 dizaines de nanosecondes) de rayonnements très
énergétiques (jusqu'à plusieurs dizaines de MeV) sont
utilisées pour des applications concernant la
radiographie-éclair, notamment dans le domaine de la
détonique.

10 Les critères de choix des détecteurs
utilisés pour ces applications sont :

- la sensibilité à faible dose,
- la linéarité du signal induit en fonction de la dose,
- la rapidité du détecteur.

15 Les monocristaux de CdTe dopé au chlore
sont très bien adaptés aux exigences d'une utilisation
en radiographie-éclair. La sensibilité de ce matériau
est environ dix fois supérieure à celle qui est
nécessaire pour satisfaire aux exigences d'une telle
20 utilisation.

On a évalué les performances de céramiques à base de CdTe:Cl fabriquées conformément à l'invention pour cette utilisation.

Les installations fournissant des impulsions brèves et très énergétiques étant peu nombreuses, chères et lourdes, les échantillons de telles céramiques sont testés à l'aide d'un générateur (HP 300) qui fournit des impulsions courtes mais de plus faible énergie que celles du rayonnement utilisé en radiographie-éclair (durée 20 ns, énergie moyenne : environ 150 keV).

On a comparé les évolutions temporelles de signaux normalisés respectivement issus d'un monocrystal de CdTe:Cl et de détecteurs conformes à l'invention, en céramique à base de CdTe:Cl.

Il apparaît que les détecteurs obtenus à partir de la poudre p1, tout particulièrement à partir de celle qui a été traitée (frittée) à 850°C, sont plus rapides que le monocrystal. La rapidité des détecteurs obtenus à partir de la poudre p2 est identique à celle des détecteurs obtenus à partir de la poudre p1 frittée à 800°C.

On a également étudié l'amplitude-crête du signal en fonction de la polarisation pour un détecteur en céramique obtenu à partir de la poudre p1 frittée à 850°C. Ce détecteur est placé à 270 cm de la source 12 (figure 5) qui est filtrée par 4 mm de cuivre, 2 mm d'aluminium et 1,65 mm d'époxy. L'augmentation de la polarisation permet d'augmenter le signal issu du détecteur, sans que la rapidité de la réponse ne soit affectée.

On a en outre étudié la linéarité de l'amplitude du signal de ce détecteur en céramique avec

la dose. On observe une très bonne linéarité sur une dynamique de 4 décades.

Le tableau II donne la valeur de l'amplitude du signal mesuré aux bornes de la
5 résistance 22 de la figure 5 (lorsque cette résistance vaut 50 Ω), par unité de surface des électrodes 6 et 8, pour des détecteurs 2 placés à 30 cm de la source 12 dont le rayonnement est filtré successivement par le filtre 14 (3 mm de cuivre, 2 mm d'aluminium) et par le
10 support (1,65 mm d'époxy) du détecteur.

Des détecteurs, appartenant respectivement à quatre familles de céramiques résistives conformes à l'invention, élaborées à partir de CdTe:Cl, ont été caractérisés. La valeur P correspond à la polarisation
15 (« bias ») appliquée à la surface irradiée d'un détecteur.

Le rapport signal cristal/signal céramique varie entre 6 pour la poudre p1 et 20 pour la poudre p2, ce qui est tout à fait convenable pour une
20 application à la radiographie-éclair.

Tableau II

Détecteur	P (V)	Surface des électrodes (cm ²)	Amplitude du signal (V.cm ⁻²)
Monocristal de CdTe:Cl	-36	0,56	18,7
	-63	0,56	31,8
Poudre p1 traitée à 800°C	-198	0,50	5,6
	-198	0,50	4,8
Pour p1 traitée à 850°C	-198	0,50	5,0
	-198	0,50	5,4
Poudre p2 traitée à 800°C	-198	0,33	1,6
	-198	0,33	1,45
	-198	0,33	1,5
Poudre p2 traitée à 850°C	-198	0,33	1,5
	-198	0,33	1,2

5 D'autres dispositifs de détection conformes à l'invention sont réalisables en juxtaposant, par exemple sous la forme d'une matrice, plusieurs éléments détecteurs en céramique à base de semiconducteur de type II-VI contenant du CdTe.

REVENDEICATIONS

1. Dispositif de détection de rayons X ou gamma, caractérisé en ce q'il comprend au moins un
5 élément détecteur (4) qui est une céramique à base de semiconducteur de type II-VI contenant du CdTe.

2. Dispositif selon la revendication 1, comprenant en outre des moyens (6,8) de polarisation de l'élément détecteur (4).

10 3. Dispositif selon la revendication 2, dans lequel les moyens de polarisation comprennent deux électrodes (6, 8) disposées de part et d'autre de cet élément et destinées à l'application, à cet élément, d'un champ électrique permettant la détection du
15 rayonnement.

4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le semiconducteur est choisi dans le groupe comprenant CdZnTe, CdTe, CdTe:Cl, CdTeSe:Cl, CdZnTe:Cl, CdTe:In, CdTeSe:In et CdZnTe:In.

20 5. Procédé de fabrication du dispositif de détection selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel, pour former l'élément détecteur, on utilise une poudre du semiconducteur de type II-VI contenant du CdTe et on applique à cette poudre un
25 traitement de type céramique comprenant une étape de compression de la poudre pour obtenir un matériau compact.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le traitement de type céramique comprend en
30 outre au moins un recuit de la poudre ainsi comprimée.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la taille moyenne des grains est environ égale à 1 μm ou inférieure à 1 μm .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, dans lequel chaque recuit est effectué en milieu confiné.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel chaque recuit est effectué en atmosphère neutre.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel la durée totale de recuit est environ égale à 1 heure ou supérieure à 1 heure.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, dans lequel la température de chaque recuit est environ égale à 550°C ou supérieure à 550°C.

15 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la température de chaque recuit est environ égale à 800°C ou supérieure à 800°C.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, dans lequel les conditions de recuit sont choisies pour obtenir un matériau dont la résistivité est environ égale à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ou supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

25 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, dans lequel la poudre est comprimée à une pression environ égale à 200 MPa ou supérieure à 200 MPa.

30 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 14, dans lequel la poudre est formée par broyage de morceaux du semiconducteur, à l'aide d'outils à base de SiO_2 ou de Al_2O_3 .

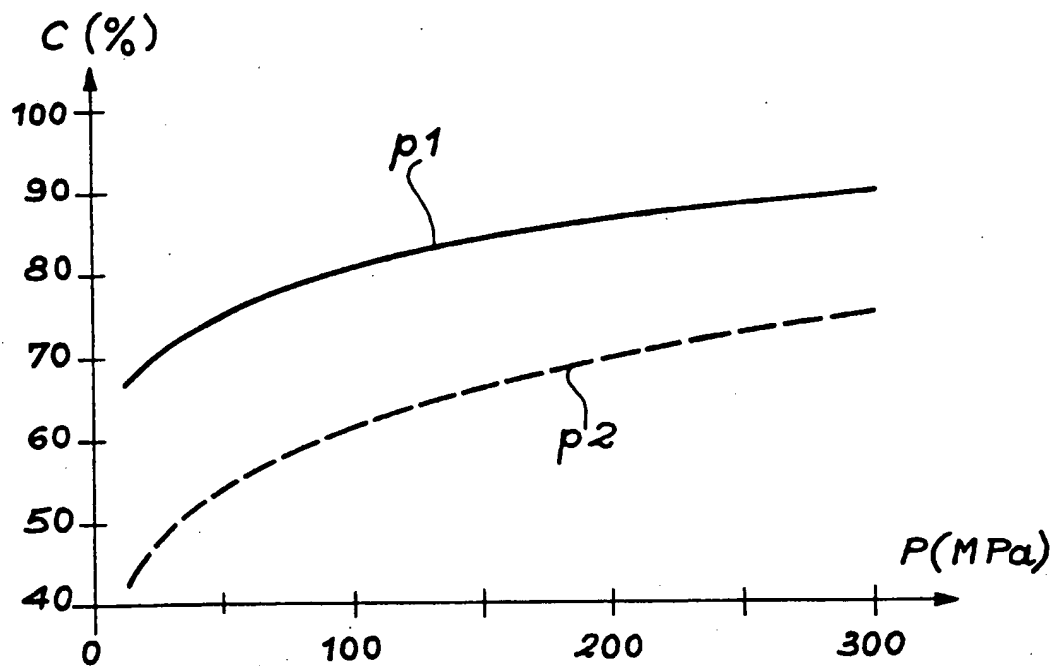


FIG. 1

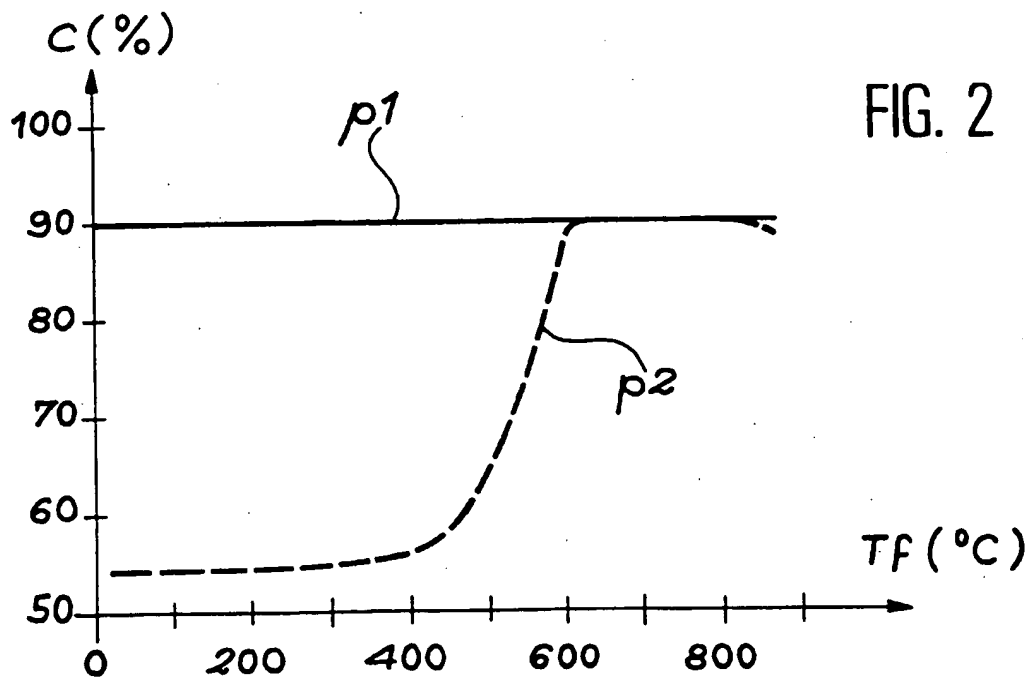


FIG. 2

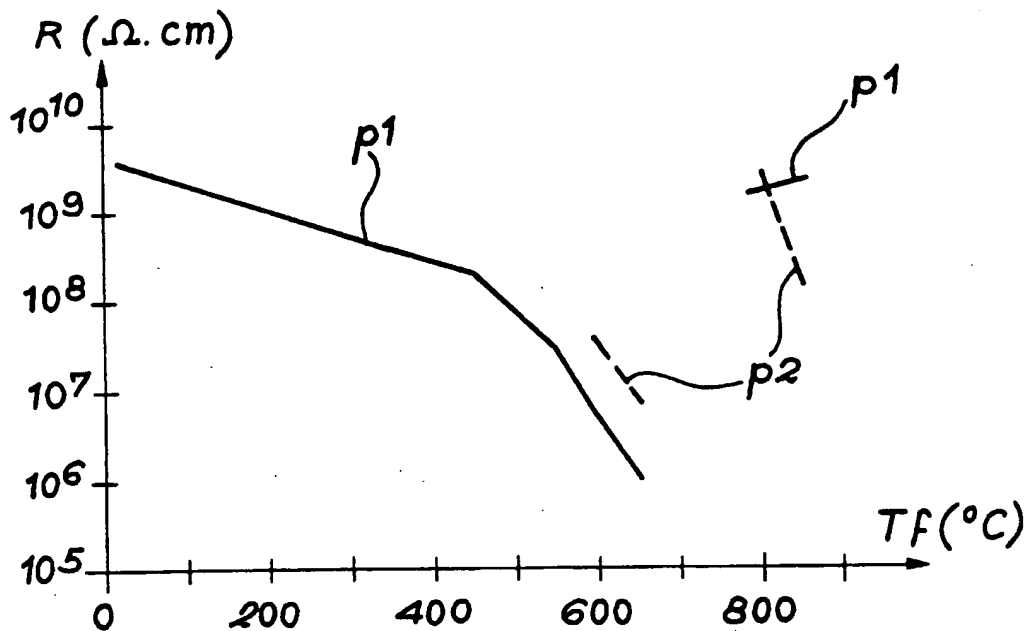


FIG. 3

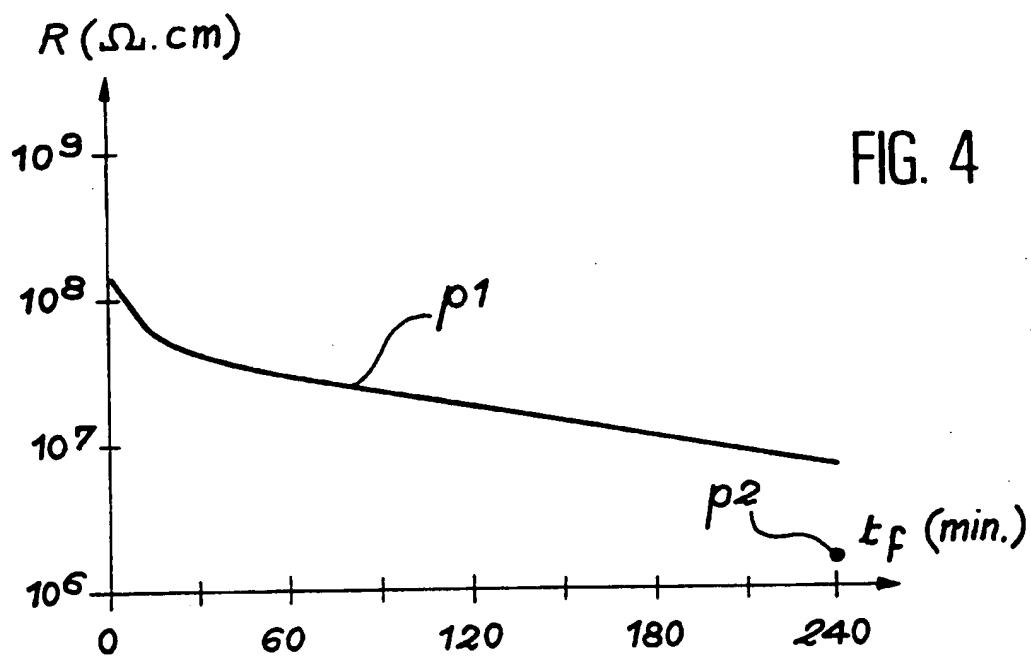


FIG. 4

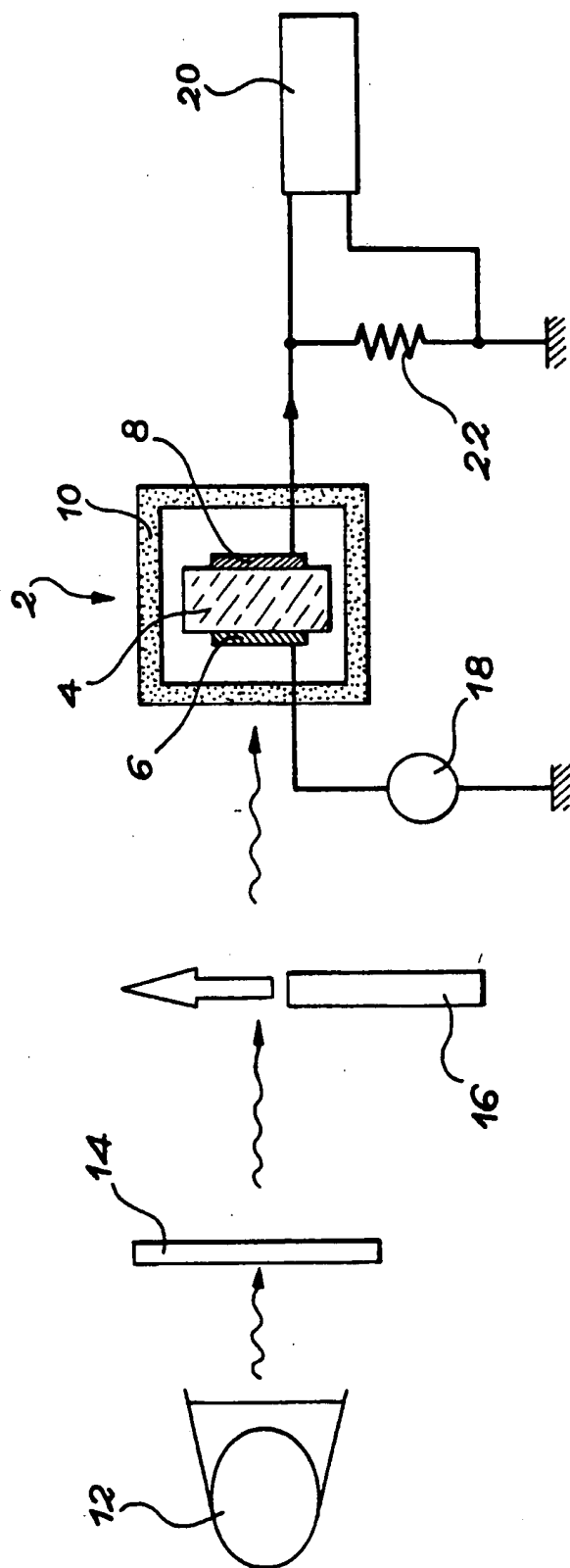


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/FR 00/01225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L31/18 H01L31/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 10194 A (YISSUM RES DEV CO ; T T I TARGET TECHNOLOGIES ISRA (IL); SCHIEBER M) 4 April 1996 (1996-04-04) the whole document	1-6,8, 10,14
X A	US 4 564 415 A (FILLOT ALAIN ET AL) 14 January 1986 (1986-01-14) column 3, line 9 - line 28 column 4, line 28 - line 50	5,6,8, 10,11,14 1,4
X A	EP 0 099 860 A (CIBA GEIGY AG) 1 February 1984 (1984-02-01) abstract page 2, line 1 - page 3, line 12	5,6,9-12 1,4
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2000

Date of mailing of the international search report

28/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Visentin, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01225

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 055 (E-101), 10 April 1982 (1982-04-10) & JP 56 167321 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD), 23 December 1981 (1981-12-23) abstract -----	5,6,11, 12
A	US 5 510 644 A (HARRIS KARL A ET AL) 23 April 1996 (1996-04-23) abstract; claims 1-8; figures 1,2 -----	1-4
A	DE 38 25 704 A (SIEMENS AG) 1 February 1990 (1990-02-01) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Application No

PCT/FR 00/01225

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9610194 A	04-04-1996	AU 699690 B AU 3724795 A CA 2200319 A CN 1167529 A,B EP 0784801 A JP 10506989 T US 5892227 A	10-12-1998 19-04-1996 04-04-1996 10-12-1997 23-07-1997 07-07-1998 06-04-1999
US 4564415 A	14-01-1986	FR 2536767 A CA 1217117 A DE 3367632 D EP 0115715 A JP 59111993 A	01-06-1984 27-01-1987 02-01-1987 15-08-1984 28-06-1984
EP 0099860 A	01-02-1984	JP 59045909 A ZA 8305277 A	15-03-1984 26-09-1984
JP 56167321 A	23-12-1981	JP 1454762 C JP 62062476 B	25-08-1988 26-12-1987
US 5510644 A	23-04-1996	NONE	
DE 3825704 A	01-02-1990	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No

PCT/FR 00/01225

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 H01L31/18 H01L31/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 10194 A (YISSUM RES DEV CO ;T T I TARGET TECHNOLOGIES ISRA (IL); SCHIEBER M) 4 avril 1996 (1996-04-04) le document en entier ---	1-6,8, 10,14
X A	US 4 564 415 A (FILLLOT ALAIN ET AL) 14 janvier 1986 (1986-01-14) colonne 3, ligne 9 - ligne 28 colonne 4, ligne 28 - ligne 50 ---	5,6,8, 10,11,14 1,4
X A	EP 0 099 860 A (CIBA GEIGY AG) 1 février 1984 (1984-02-01) abrégé page 2, ligne 1 -page 3, ligne 12 --- -/--	5,6,9-12 1,4

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Visentin, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Déma Internationale No
PCT/FR 00/01225

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 055 (E-101), 10 avril 1982 (1982-04-10) & JP 56 167321 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD), 23 décembre 1981 (1981-12-23) abrégé ---	5,6,11, 12
A	US 5 510 644 A (HARRIS KARL A ET AL) 23 avril 1996 (1996-04-23) abrégé; revendications 1-8; figures 1,2 ---	1-4
A	DE 38 25 704 A (SIEMENS AG) 1 février 1990 (1990-02-01) -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Démo Internationale No

PCT/FR 00/01225

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9610194 A	04-04-1996	AU 699690 B AU 3724795 A CA 2200319 A CN 1167529 A, B EP 0784801 A JP 10506989 T US 5892227 A	10-12-1998 19-04-1996 04-04-1996 10-12-1997 23-07-1997 07-07-1998 06-04-1999
US 4564415 A	14-01-1986	FR 2536767 A CA 1217117 A DE 3367632 D EP 0115715 A JP 59111993 A	01-06-1984 27-01-1987 02-01-1987 15-08-1984 28-06-1984
EP 0099860 A	01-02-1984	JP 59045909 A ZA 8305277 A	15-03-1984 26-09-1984
JP 56167321 A	23-12-1981	JP 1454762 C JP 62062476 B	25-08-1988 26-12-1987
US 5510644 A	23-04-1996	AUCUN	
DE 3825704 A	01-02-1990	AUCUN	

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

DERWENT- 2001-031873
ACC-NO:

DERWENT- 200104
WEEK:

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: X-ray or gamma-ray detector for use in scientific research,
medicine and industry includes detecting element comprising
semiconductor-based II-VI type ceramic containing cadmium
telluride

INVENTOR: BONNET, J P; CUZIN, M ; MELIN, G ; VERGER, L ; BONNET, J

PATENT-ASSIGNEE: COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE[COMS]

PRIORITY-DATA: 1999FR-0005849 (May 7, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
WO 200068999	A1 November 16, 2000	F	030	H01L 031/18
FR 2793351	A1 November 10, 2000	N/A	000	H01L 031/18

DESIGNATED- US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL
STATES: PT SE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO 200068999A1	N/A	2000WO-FR01225	May 5, 2000
FR 2793351A1	N/A	1999FR-0005849	May 7, 1999

INT-CL C30B028/02, C30B029/48 , G01T001/24 , H01L031/0296 ,
(IPC): H01L031/08 , H01L031/115 , H01L031/18

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 200068999A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The detector includes a detecting element (4) comprising a semiconductor-based II-VI type ceramic containing CdTe, and polarizers (6,8) comprising two electrodes located in both sides and providing an electric field to allow detection of radiation.

DETAILED DESCRIPTION - The semiconductor is selected from the group comprising: CdZnTe, CdTe, CdTe:Cl, CdTeSe:Cl, CdZnTe:Cl, CdTe:In, CdTeSe:In and CdZnTe:In.

An INDEPENDENT CLAIM is given for manufacture of the detector, comprising providing a powder of a semiconductor of II-VI type containing CdTe by grinding semiconductor pieces using tools based on SiO₂ or Al₂O₃ and compressing the powder at a pressure of at least 200 MPa to obtain a compact material, which is then annealed at least once in a confined environment and neutral atmosphere.

Each annealing stage is carried out at least 550 deg. C, preferably at least 800 deg. C. Total annealing time is at least 1 hour.

Annealing conditions are selected so that a material having a specific resistance of at least 108 Ohm .cm is obtained.

USE - X-ray or gamma-ray detection in scientific research, medicine and industry, e.g. applications such as large field radiology, high energy flash radiography, and non-destructive control.

ADVANTAGE - The detecting element has a large surface and is obtained by a low cost process. It has good mechanical and detecting properties.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a detector according to the invention.

Detecting element 4

Polarizers for detecting element 6, 8

CHOSEN- Dwg.5/5
DRAWING:

TITLE- RAY GAMMA RAY DETECT SCIENCE RESEARCH MEDICINE INDUSTRIAL
TERMS: DETECT ELEMENT COMPRISE SEMICONDUCTOR BASED TYPE CERAMIC
CONTAIN CADMIUM TELLURIDE

DERWENT-CLASS: K08 L03 S03 U11 U12

CPI- K08-E; L03-H04C; L04-E05;
CODES:

EPI- S03-G02B2G; U11-A01C; U11-C03J2A; U11-C06A1A; U11-C18C;
CODES: U12-A03;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-009752

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-024913